



特 許 願 (85)

昭和 49 年 5 月 20 日

特許庁長官殿

1 発明の名称

窒化ガリウム結晶の成長方法

2 発明者

住 所 大阪府門真市大字門真1006番地  
松下電器産業株式会社内

氏 名 松 下 正 治

(ほか1名)

3 特許出願人

住 所 大阪府門真市大字門真1006番地  
名 称 (582) 松下電器産業株式会社  
代 表 者 松 下 正 治

4 代 理 人

〒 571  
住 所 大阪府門真市大字門真1006番地  
松下電器産業株式会社内

氏 名 (5971) 弁理士 中 尾 敏 男

(ほか1名)

(連絡先 電話0620453-3111 特許分室)

5 添付書類の目録

- (1) 明 細 書
- (2) 図 面
- (3) 委 任 状
- (4) 願 書 副 本



- 1 通 知
- 1 通 知
- 1 通 知
- 1 通 知

明 細 書

1. 発明の名称

窒化ガリウム結晶の成長方法

2. 特許請求の範囲

アンモニア雰囲気中で原料物を含む原料の冷却または原料物に温度勾配を付けて原料から窒化ガリウム結晶を成長させるに際し、インジウムを溶媒として用いることを特徴とする窒化ガリウム結晶の成長方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、窒化ガリウム (GaN) 結晶の成長方法に関する。

バンド・ギャップが広く、青色発光素子用材料として有望視されているⅢ-V族化合物半導体 GaN の単結晶作製には、従来 Ga-HCl-NH<sub>3</sub> 系気相不純化法による方法が主に採られていた。しかし、発光素子用材料として用いられている他のⅢ-V族化合物半導体と同様に、不純物濃度を制御し、欠陥の少ない良質の結晶を得るためには原料結晶成長が最も有効である。ところが、他のGaとV

① 日本国特許庁

公開特許公報

①特開昭 50-149270

④公開日 昭50.(1975) 11.29

②特願昭 49-57188

②出願日 昭49.(1974) 5.20

審査請求 未請求 (全3頁)

庁内整理番号 2126 4A

6603 57

6962 57

6962 57

⑤日本分類

99(5)B15

99(5)A02

99(5)A2

13(7)D522

⑥Int.Cl<sup>2</sup>

B01J 17/20

H01L 21/208

族元素の化合物半導体の原料結晶成長で用いられているような、Gaを溶媒とする方法は、GaNの結晶成長の場合は次のような難点があって實用化されていない。

① Gaに対するGaNの溶解度は、通常の原料成長の温度(1200℃以下)ではきわめて低く、飽和溶液の冷却による方法ではGaNはほとんど成長しない。また、溶液に温度勾配を付けて溶解度の差により低温部で結晶成長させる方法では、利用でき得る大きさの結晶を得るのにきわめて長時間を要する。

② しかし、Gaに対するGaNの溶解度を上げるために、温度をさらに上げると、GaNは分解する。この分解を抑制するためにはNH<sub>3</sub>雰囲気が必要である。

③ しかし、高温高濃度NH<sub>3</sub>雰囲気中では、溶媒のGaがNH<sub>3</sub>と反応して多結晶GaNが急速に成長し、溶媒を残らず大なるGaN単結晶は成長しない。したがって、本発明の目的は、これらの難点を解決し、原料よりGaNの単結晶が成長できる方法

を提供することにある。

発明者は、種々検討を重ねた結果、 $\text{NH}_3$  雰囲気中で  $\text{In}$  に対する  $\text{GaN}$  の溶解度が、同一温度における  $\text{Ga}$  に対する  $\text{GaN}$  のそれよりきわめて大きいという事を見出し、 $\text{NH}_3$  雰囲気中で  $\text{In}$  を溶媒とすることによる液相からの  $\text{GaN}$  単結晶の成長方法を発明した。以下その方法を実施例により詳細に説明する。

#### 実施例 1

上と石英反応管 1 を用い、雰囲気ガスとしては  $\text{NH}_3$  ガスを  $0.2 \text{ L/min}$ 、 $\text{Ar}$  を  $1 \text{ L/min}$  流す。石英反応管 1 中のグラファイト製基板ホルダー 2 上にグラファイト製ポート 3 を置き、同ポート 3 に  $\text{In}$  を約 5 g と  $\text{GaN}$  粉末または微粒を約 100 mg を入れる。外部加熱器 4 により  $\text{In}$  溶液 5 を  $1200^\circ\text{C}$  に 1 時間保ったのち、上記ポート 3 を移動させ前記ホルダー 2 上に設置した基板 6 上に上記  $\text{In}$  溶液 5 をかぶせる。その後上記の外部加熱器 4 を調節し、温度を  $1^\circ\text{C/分}$  で冷却し、上記基板 6 上に  $\text{GaN}$  単結晶を成長させる。基板 6 としてはサファイアまたは

特開 昭 50-149270 (2)

は気相成長法によりサファイア上に成長した  $\text{GaN}$  を用いる。100 分間の成長で厚さ約  $10 \mu\text{m}$  の透明成長層を得た。不純物を添加しない場合、 $n$  型でキャリア濃度  $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  の  $\text{GaN}$  成長層が得られた。

#### 実施例 2

たて石英反応管 7 を用い、 $\text{NH}_3$  ガスを  $0.2 \text{ L/min}$ 、 $\text{Ar}$  を  $1 \text{ L/min}$  を流す。直径  $10 \text{ mm}$  で底を細くした石英るつぼ 8 内に約 5 g の  $\text{In}$  と約 100 mg の  $\text{GaN}$  粉末 9 を入れ上記石英反応管 7 中につるす。外部加熱器 4 により上記石英反応管 7 中の温度分布が第 3 図のようになるように加熱し、しかも、このるつぼ 8 を上部より  $1 \text{ mm/時}$  の速度で低下させてゆき底部より  $\text{GaN}$  の単結晶 10 を成長させる。数時間の成長で微塵がかった透明の結晶が得られた。

なお、上記実施例では  $\text{In}$  を溶媒とする液相成長の例を説明したが、溶媒としては  $\text{In}$  を約 80 重量以上含む合金であればよい。例えば  $\text{In-Al}$ 、 $\text{In-Ga}$ 、 $\text{In-Ge}$ 、 $\text{In-Si}$ 、 $\text{In-Sn}$  などでも同様の成長が可能である。

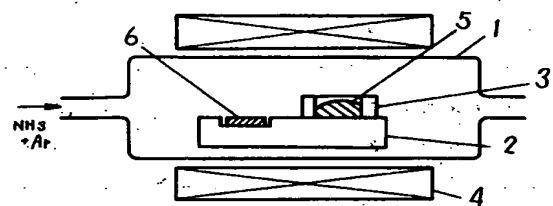
#### 4. 図面の簡単な説明

第 1 図は本発明の  $\text{GaN}$  液相成長装置の一実施例の構成概略図、第 2 図は本発明の  $\text{GaN}$  液相成長装置の他の実施例の構成概略図、第 3 図は同装置における石英反応管の温度分布図である。

1……石英反応管、2……基板ホルダー、3……ポート、4……加熱器、5…… $\text{In-GaN}$  溶液、6……基板、7……石英反応管、8……石英るつぼ、9…… $\text{In-GaN}$  溶液、10…… $\text{GaN}$  結晶。

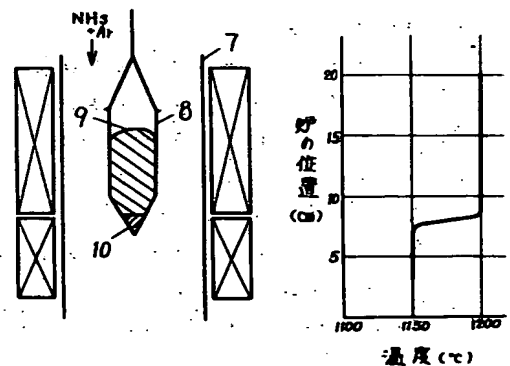
代理人の氏名 弁護士 中 尾 敏 男 ほか 1 名

第 1 図



第 2 図

第 3 図



6 前記以外の発明者および代理人

(1) 発明者

住 所 大阪府門真市大字門真1006番地  
氏 名 松下電器産業株式会社内  
井 上 雄

(2) 代理人

住 所 大阪府門真市大字門真1006番地  
氏 名 松下電器産業株式会社内  
(6152) 弁理士 栗 野 重 孝



[Name of the Document] Specification

[1. Title of the Invention]

METHOD OF GROWING GALLIUM NITRIDE CRYSTAL

[2. Claim]

A method of growing a gallium nitride crystal, comprising the steps of:

cooling a solution containing a composition therein in an atmosphere of ammonia or establishing a thermal gradient in the solution; and

using indium as a solvent.

[3. Detailed Description of the Invention]

The present invention generally relates to a method of growing a gallium nitride (GaN) crystal.

A III - V based composition semiconductor GaN having a wide band gap holds promise as a material for blue light emitting device. In order to manufacture a GaN monocrystal, a method according to a Ga-HCl-NH<sub>3</sub> gas-phase disproportionation process is conventionally adopted. In the same manner as the other III - V based composition semiconductor used as a material for light emitting device, however, a liquid-phase crystal growth is most favorable to obtain a high quality crystal with less defect by controlling impurity concentration. However, as for a method used to grow liquid-phase crystal of Ga and V based composition semiconductor in which Ga is used as a solvent is not put into practical use in a case of growing GaN crystal since the method includes difficulties described below:

① The solubility of GaN to Ga is extremely low in a temperature (lower than 1200 °C) for a normal liquid-phase crystal growth. Hence, GaN hardly grows in a method of cooling saturated solution. Further, in the method of establishing a thermal gradient in the solution so as to grow a crystal at a lower temperature part according to a

difference of the solubility, an extremely long time is necessary to obtain a crystal having a size sufficient for use.

② If the temperature is further raised to increase the solubility of GaN to Ga, GaN decomposes. In order to prevent GaN from decomposing, an atmosphere of  $\text{NH}_3$  is necessary.

③ However, in the atmosphere of a high temperature and high density of  $\text{NH}_3$ , the solvent Ga reacts with  $\text{NH}_3$  so that polycrystal GaN rapidly grows, whereas, large monocrystal GaN hardly grows since the solution is used up to grow the polycrystal GaN.

Accordingly, an object of the present invention is to provide a method eliminating the above described difficulties in which a GaN monocrystal is grown from liquid phase.

As a result of a variety of experiments, the inventor found a fact in that the solubility of GaN to In in the atmosphere of  $\text{NH}_3$  is extremely greater than that of GaN to Ga at the same temperature. Thus, a method is provided of growing GaN monocrystal from liquid phase by using In as a solvent in the atmosphere of  $\text{NH}_3$ . The method is described in details through embodiments below.

#### Embodiment 1

As an atmosphere gas,  $\text{NH}_3$  is flown at 0.2 l/min into a horizontal quartz reaction tube 1. Further, Ar is flown at 1 l/min into the horizontal quartz reaction tube 1. A graphite port 3 is provided on a graphite substrate holder 2 in the quartz reaction tube 1. Into the graphite port 3, substantially 5 g of In and 100 mg of powder or particles of GaN are thrown. After In solution is maintained at 1200 °C for one hour by an external heater 4, the port 3 is moved so as to cover a substrate 6 provided on the holder 2 with In

solution 5. And then, the above described external heater 4 is adjusted to cool the temperature at 1 °C/min so as to grow a GaN monocrystal on the substrate 6. As the substrate 6, sapphire or GaN grown on the sapphire according to CVD is used. As a result of 100-minute growth, a transparent growth layer having a thickness of approximately 10  $\mu\text{m}$  is obtained. When impurity is not added, an N type GaN growth layer having a carrier thickness of  $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  is obtained.

#### Embodiment 2

$\text{NH}_3$  is flown at 0.2 l/min into a vertical quartz reaction tube 7. Further, Ar is flown at 1 l/min into the vertical quartz reaction tube 7. Into a quartz crucible 8 having a diameter of 8 mm tapering towards a bottom thereof, substantially 5 g of In and 100 mg of GaN powder 9 are thrown, and then, the quartz crucible 8 is hung in the above described quartz reaction tube 7. The quartz reaction tube 7 is heated by an external heater 9 so that a temperature distribution in the quartz reaction tube 7 is as shown in FIG. 3. Then, the quartz crucible 8 is lowered at a speed of 1 mm/hour from the top of the quartz reaction tube 7 so as to grow GaN monocrystal 10 from the bottom of the quartz crucible 8. As a result of a few-hour growth, a greenish transparent crystal is obtained.

It should be noted that in the above described embodiment, an example of a liquid phase growth using In as a solvent is described, but the solvent is not limited to In. Alloy including 90 % or greater by weight of In may be used as the solvent. A similar growth can be seen by a solution such as In-Ga, In-Ge, In-Si, In-Sn, and the like.

#### [4. Brief Description of the Drawings]

FIG. 1 is a view schematically illustrating a configuration of a GaN liquid phase growth apparatus

according to an embodiment of the present invention;

FIG. 2 is a view schematically illustrating a configuration of a GaN liquid phase growth apparatus according to another embodiment of the present invention; and

FIG. 3 is a temperature distribution graph of a quartz reaction tube in the GaN liquid phase growth apparatus.

[Description of the Reference Numerals]

- 1: Quartz Reaction Tube
- 2: Substrate Holder
- 3: Port
- 4: Heater
- 5: In-GaN Solution
- 6: Substrate
- 7: Quartz Reaction Tube
- 8: Quartz Crucible
- 9: In-GaN Solution
- 10: GaN Crystal